

Abstract attached

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-31474

⑤ Int. Cl.⁵

C 09 D 175/04
B 05 D 7/02
7/24
C 09 D 175/04

識別記号

PHX A
3 0 2 T
PHP C
PHW B

庁内整理番号

7602-4 J
8720-4 D
8720-4 D
7602-4 J
7602-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)2月3日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭ 発明の名称 塗料組成物及び塗装体

⑯ 特 願 平2-136801

⑰ 出 願 平2(1990)5月25日

⑱ 発 明 者 村 知 達 也 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑲ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 恩田 博宣 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

塗料組成物及び塗装体

2. 特許請求の範囲

1. ポリオール、トリエタノールアミン及びポリイソシアネートよりなり、ポリオール：トリエタノールアミンのモル比が1：0.05～2.0で、ヒドロキシル基(—OH)：イソシアネート基(—NCO)のモル比が1：1.5～7であるポリウレタン100重量部に対し、フッ素樹脂を2～100重量部、シリコンオイルを5～200重量部、ハロゲン化剤を0.002～20重量部及びひまし油ポリオールを10～60重量部配合してなる塗料組成物。

2. 樹脂又はゴムからなる基材の表面に、請求項1に記載の塗料組成物を塗布してなる塗装体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は塗料組成物、及びその塗料組成物が塗布されたガラスラン、ウェザストリップ、両面粘

着テープ等のゴム製品、合成樹脂製品等の塗装体に関するものである。

(従来の技術)

従来、天然ゴム(NR)、スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソブチレン-イソプレン共重合ゴム(IIR)、クロロプレンゴム(CR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、イソブレンゴム(IR)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム(EPDM)、エチレン-プロピレン共重合ゴム(EPM)等の合成ゴムや木綿、レーヨン、ABS、PS等の表面塗装には、ナイロン系、エポキシ系、アクリル系、アクリル-エチレン共重合系の樹脂系塗料又はBR、CR、SBR等のゴム系塗料が使用されている。

(発明が解決しようとする課題)

上記従来の樹脂系塗料やゴム系塗料は、ゴム、合成樹脂、繊維等の被塗物との密着性が悪く、また得られた塗膜の耐磨耗性が劣るという問題点があった。

本発明は前述した事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、得られる塗膜表面が耐摩耗性に優れ、塗膜と被塗物との密着性が良い塗料組成物を提供すること、及びこの塗料組成物の特性によって耐摩耗性、撥水性等の性能が発揮される塗料組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために第1の発明は、ポリオール、トリエタノールアミン及びポリイソシアネートよりなり、ポリオール：トリエタノールアミンのモル比が1：0.05～2.0で、ヒドロキシル基（-OH）：イソシアネート基（-NCO）のモル比が1：1.5～7であるポリウレタン100重量部に対し、フッ素樹脂を2～100重量部、シリコンオイルを5～200重量部、ハロゲン化剤を0.002～20重量部及びひまし油ポリオールを10～60重量部配合してなる塗料組成物をその要旨とする。

また、第2の発明は、樹脂又はゴムからなる基材の表面に、前記第1の発明の塗料組成物を塗布

してなる塗料体をその要旨とする。

〔手段の詳細な説明〕

まず、本発明で使用するポリウレタンについて説明する。

ポリオールとしては、ポリオキシプロピレングリコール（PPG）、グリセリンのプロピレンオキシド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加体、ペンタエリス托ールのプロピレンオキシド付加体、トリエチレングリコール（TG）、ショ糖にプロピレンオキシドを付加した化合物等が挙げられる。上記ポリオキシプロピレングリコールは数平均分子量が800～6000の範囲のものが好ましい。

アミンはトリエタノールアミンであって、モノエタノールアミンやジエタノールアミンでは架橋反応が起こり、ポリウレタンがゲル化するため不適当である。

ポリイソシアネートはイソシアネート基を複数個有する化合物で、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート（TDI）、65/35（2,4

トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの割合、以下同様）トリレンジイソシアネート、80/20トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ジアニジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、水添4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添2,4-トリレンジイソシアネート、水添65/35トリレンジイソシアネート、水添80/20トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、4,4',4'-トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（p-イソシアネートフェニル）チオホスフェート等が使用される。

前記ポリオール：トリエタノールアミンのモル比は1：0.05～2.0である。この割合が0.05未満又は2.0を超えると、得られる塗膜の被塗物

に対する密着性が大きく低下する。

また、ポリオール中のヒドロキシル基（-OH）：ポリイソシアネート中のイソシアネート基（-NCO）のモル比は1：1.5～7であり、イソシアネート基をヒドロキシル基に対して過剰に配合する。この割合が1.5未満又は7を超えると、得られる塗膜の被塗物に対する密着性が低下し、密着しない場合もある。

フッ素樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂をはじめ、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂等が使用される。このフッ素樹脂の配合割合は、前記ポリウレタン100重量部に対して2～100重量部の範囲である。同配合割合が2重量部未満では耐摩耗性が向上せず、100重量部を超えると塗料組成物の塗布が困難となる。

シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチル塩化シリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル、メチルフェニ

ルシリコンオイル、フロロシリコンオイル等が使用される。このシリコンオイルの配合割合は、前記ポリウレタン 100 重量部に対して 5 ~ 200 重量部の範囲である。同配合割合が 5 重量部未満では耐摩耗性が向上せず、200 重量部を超える量配合しても、耐摩耗性を向上させる効果は変わらずかえって密着性が低下する。

ハロゲン化剤としては、N-ブロムサクシニミド (NBSI)、N-ブロムフタルイミド等の酸イミドハロゲン化合物、トリクロロイソシアヌル酸 (TICA)、ジクロロイソシアヌル酸等のイソシアヌル酸ハライド、ジクロロジメチルヒダントインのようなハロゲン化ヒダントイン、アルキルハイポハライド等が使用される。

上記アルキルハイポハライドとは、ノルマル、第 2 級又は第 3 級のアルキルハイポハライドであって、とりわけ安定な第 3 級アルキルのクロライドやブロマイド、すなわち第 3 級ブチルハイポブロマイド、第 3 級アミルハイポブロマイド等が好ましく、さらにジクロロ、トリクロロ又はフルオ

ロメチルハイポクロライド等のようなハロゲン置換されたアルキルハイポクロライドを使用することもできる。

このハロゲン化剤は前記ポリウレタン 100 重量部に対し、0.002 ~ 20 重量部配合される。この配合割合が 0.002 重量部未満ではハロゲン化の程度が少ないため密着性の向上が少なく、20 重量部を超えると塗料組成物の安定性が悪くなる。

ひまし油ポリオールはヒドロキシル基を有し、ポリウレタンの硬化剤として使用される。このひまし油ポリオールとしては、水酸基価 80 ~ 92 程度のものが好適に使用され、その配合割合は前記ポリウレタン 100 重量部に対し 10 ~ 60 重量部である。同配合割合が 10 重量部未満の場合及び 60 重量部を超える場合のいずれも得られる塗膜の耐摩耗性が低下する。

本発明においては必要により溶剤を配合することができる。この溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリクロルエ

チレン、塩化エチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソプロピル、アニソール、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

この溶剤の配合割合は、塗料組成物 100 重量部中 10 ~ 90 重量部の範囲が好適である。同配合割合が 10 重量部未満では相対的に固形分の割合が高くなって塗料組成物の粘度が上昇し、塗布作業が難しくなり、ひいては密着性の低下につながる。また 90 重量部を超えると、逆に固形分の割合が低くなって塗料組成物の膜厚が薄くなり、塗料としては好ましくない。

本発明の塗料組成物は例えば次のようにして調整される。まず、前記ポリオール、トリエタノールアミン、ポリイソシアネート及び必要な溶剤を適宜選択して混合し、これを乾燥窒素ガス中で 80 °C、3 時間反応させ、イソシアネート基を有す

るポリウレタンを調整する。

次いで、このポリウレタン 100 重量部に対してフッ素樹脂 2 ~ 100 重量部、シリコンオイル 5 ~ 200 重量部、ハロゲン化剤 0.002 ~ 20 重量部及びひまし油ポリオール 10 ~ 60 重量部を添加する。さらに、溶剤を加えて塗布に適した粘度に調整すると塗料組成物が得られる。この場合、フッ素樹脂の一部を二硫化モリブデン、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエチレン、酸化ケイ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレー等に置き換えることもできる。

また、第 2 の発明の塗装体を構成する基材は樹脂又はゴムであり、例えば樹脂としては塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン又はこれらの発泡体が使用され、ゴムとしてはエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム (EPDM)、エチレン-プロピレン共重合ゴム (EPM) 等が使用される。

〔作用〕

第 1 の発明の塗料組成物では、シリコンオイ

ルが潤滑性を有していること、フッ素樹脂の摩擦係数が小さいこと等の特性により、得られる塗膜表面の耐摩耗性が向上する。また、ハロゲン化剤が被塗物をハロゲン化することにより同被塗物と塗膜との分子間力が向上する。さらに、ポリオール、トリエタノールアミン及びポリイソシアネートからなるポリウレタンにひまし油ポリオールを反応させて得られるイソシアネート基又はヒドロキシル基を有する特定構造のポリウレタンの特性によって、被塗物に対する塗膜の密着性が向上する。

また、第2の発明の塗装体では、その表面に上記塗料組成物が塗布されているので、第1の発明の塗料組成物の特性に基づいて耐摩耗性、撥水性等の性能が発揮される。

〔実施例1～12及び比較例1～6〕

以下に、第1の発明を具体化した実施例について比較例と対比して説明する。なお、各例において部は重量部を表す。

まず、被塗物は次のような加硫物である。

この加硫物はEPDM100部、カーボンブラック70部、鉱物油35部、酸化亜鉛7部、ステアリン酸2部、加硫促進剤2部、硫黄1.5部からなる組成物を160℃で30分間加硫したものである。

次に、下記表-1に示すポリオール(PO)、トリエタノールアミン(TEA)、ポリイソシアネート(PI)をトリクロルエチレン中で混合し、窒素ガス雰囲気中において80℃で3時間反応させポリウレタンを合成した。得られたポリウレタンは固形分83%、トリクロルエチレン17%であった。

表-1

No	PO (モル)	TEA (モル)	PI	OH/NCO (モル比)
①	PPG 3000 (1.0)	(0.7)	MDI	1/4
②	TG 3000 (1.0)	(2.0)	NDI	1/4
③	PPG 1000 (1.0)	(0.05)	XDI	1/4
④	PPG 2000 (1.0)	(1.5)	IPDI	1/4
⑤	TG 1000 (1.0)	(1.5)	MDI	1/3
⑥	TG 2000 (1.0)	(1.5)	MDI	1/5
⑦	PPG 3000 (1.0)	(2.5)	TDI	1/4
⑧	TG 3000 (1.0)	(0.01)	MDI	1/4

表-1中の略号は次の意味を表す。

PPG 3000：数平均分子量3000のポリオキシプロピレングリコール

PPG 1000：数平均分子量1000のポリオキシプロピレングリコール

PPG 2000：数平均分子量2000のポリオキシプロピレングリコール

TG 3000：数平均分子量3000のトリエチレングリコール

TG 1000：数平均分子量1000のトリエチレングリコール

TG 2000：数平均分子量2000のトリエチレングリコール

MDI：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

NDI：1,5-ナフタレンジイソシアネート

XDI：キシリレンジイソシアネート

IPDI：イソホロンジイソシアネート

TDI：2,4-トリレンジイソシアネート

次に、上記各種ポリウレタンの固形分100部に対して下記表-2に示されるシリコンオイル、フッ素樹脂、ハロゲン化剤及びひまし油ポリオールを所定量配合して塗料組成物を得た。

表-2

実施例	ポリウレタン	シリコンオイル	フッ素樹脂	ハロゲン化剤	ひまし油ポリオール
1	①	(i) 5	20	(TCIA) 1.0	(I) 20
2	②	(i) 10	20	(TCIA) 1.0	(II) 50
3	③	(i) 200	20	(TCIA) 1.0	(III) 100
4	④	(ii) 10	5	(TCIA) 0.002	(I) 200
5	⑤	(ii) 10	10	(TCIA) 10.0	(I) 100
6	⑥	(ii) 10	100	(TCIA) 20.0	(I) 50
7	①	(ii) 10	10	(t-BHC) 1.0	(I) 100
8	②	(iii) 10	10	(t-BHC) 10.0	(II) 100
9	③	(iii) 10	10	(t-BHC) 20.0	(II) 200
10	④	(iii) 10	10	(NBSI) 1.0	(III) 20
11	⑤	(iii) 10	10	(NBSI) 10.0	(III) 50
12	⑥	(iii) 10	10	(NBSI) 20.0	(III) 200

表-2中の略号は次の意味を表す。

フッ素樹脂：四フッ化エチレン樹脂

(i)：粘度1万センチストークス(cSt)のジメチルシリコンオイル

(ii)：粘度6万cStのジメチルシリコンオイル

(iii)：粘度10万cStのジメチルシリコンオイル

(I)：水酸基価80のひまし油ポリオール

(II)：水酸基価86のひまし油ポリオール

(III)：水酸基価92のひまし油ポリオール

TCIA：トリクロロイソシアヌル酸

t-BHC：第3級ブチルハイポクロライド

NBSI：N-ブロムサクシンイミド

また、比較例として表-3に示すような塗料組成物(いずれもハロゲン化剤及びひまし油ポリオールは配合していない)を調整した。表-3の略号の意味は前記表-2の意味と同じである。

表-3

比較例	ポリウレタン	シリコンオイル	フッ素樹脂
1	⑦	(i) 10	10
2	⑧	(i) 10	10
3	①	(ii) 1	10
4	①	(ii) 1	1
5	①	(iii) 0	10
6	①	(iii) 0	100

各実施例及び各比較例の塗料組成物を前記被塗物に塗布し、80℃で20分乾燥したものについて下記条件で耐摩耗性試験を行い、磨耗減量で耐摩耗性を評価した。その結果を表-4に示す。

試験機：テイバー式ロータリアブレッサー

(株式会社東洋精機製作所製)

試験条件：摩耗輪：H-22、荷重：1kg

摩耗回転速度：60rpm

試料寸法：100mm×100mm

摩耗回数：1000回

表-4

実施例又は比較例	磨耗減量 (mg/1000回)
実施例1	3.3
実施例2	2.9
実施例3	2.3
実施例4	4.2
実施例5	4.3
実施例6	3.6
実施例7	4.5
実施例8	4.0
実施例9	4.4
実施例10	4.6
実施例11	4.2
実施例12	4.1
比較例1	251.7
比較例2	374.9
比較例3	458.3
比較例4	669.5
比較例5	2438.6
比較例6	3951.6

前記表-4からわかるように、実施例1~12の塗料組成物は1000回にわたる磨耗試験によっても磨耗減量が2.3~4.6mgと極めて少量である。各実施例の塗料組成物が被塗物の材料特性を損なうことなく、このように優れた耐磨耗性を示すのは、シリコンオイルが潤滑性を有していることや、フッ素樹脂の摩擦係数が小さいといった特性等に基づくものと推定される。

また、各実施例の塗料組成物は、ハロゲン化剤が被塗物をハロゲン化して互いの分子間力を向上させる。さらに、所定量のポリオール、トリエタノールアミン及びポリイソシアネートからなるポリウレタンと、硬化剤としてのひまし油ポリオールとの反応による、イソシアネート基又はヒドロキシル基を有する特定構造のポリウレタンの特性によって、被塗物である加硫ゴムに対して優れた密着性を発揮する。

一方、比較例1~6の塗料組成物は磨耗減量が251.7~3951.6mgと大きく、実施例1~12に比べ耐磨耗性が劣る。

前記試験片を試験機に取付け、塗装面を3万回磨耗した後の状態を調べた。そして、表-5の実施例では基材が露出しないものを合格とし、基材が露出したものを不合格とした。また、表-6の比較例では磨耗量を測定した。

表-5

実施例	塗料組成物	耐磨耗性
実施例13	実施例1	合格
実施例14	実施例2	合格
実施例15	実施例3	合格
実施例16	実施例4	合格
実施例17	実施例5	合格
実施例18	実施例6	合格
実施例19	実施例7	合格
実施例20	実施例8	合格
実施例21	実施例9	合格
実施例22	実施例10	合格
実施例23	実施例11	合格
実施例24	実施例12	合格

〔実施例13~24及び比較例7~12〕

次に、第2の発明を、塗料組成物が塗布されたガラスランに具体化した実施例について説明する。

ガラスランは窓ガラスの開閉に際し、同窓ガラスの端部をシールするために設けられる合成ゴムや合成樹脂製の部材であり、このガラスランは窓ガラスが摺動するため特に耐磨耗性が要求される。

そこで、ガラスランの基材表面に対し前記実施例1~12及び比較例1~6の塗料組成物を塗布し、下記耐磨耗性試験を行って塗料の塗布されたガラスランの性能を評価した。その結果を表-5及び表-6に示す。

耐磨耗性試験：塗料組成物が塗布された基材の塗装面を磨耗して耐磨耗性を評価した。

(試験条件)

試験機：KI型摩耗試験機

摩耗子：ガラス（厚さ5mm）、荷重：3kg

摩耗子サイクル：60回/分

摩耗子のストローク：145mm

(試験方法)

表-6

比較例	塗料組成物	磨耗量 (mg/3万回)
比較例7	比較例1	600
比較例8	比較例2	250
比較例9	比較例3	1180
比較例10	比較例4	240
比較例11	比較例5	90
比較例12	比較例6	40

前記表-5及び表-6からわかるように、実施例13~24ではいずれも耐磨耗性試験の結果が合格であるのに対し、比較例7~12では磨耗量が40~1180mg/3万回となった。

〔実施例25~36及び比較例13~18〕

次に、第2の発明を、塗料組成物が塗布されたウェザストリップに具体化した実施例について説明する。

自動車の窓枠や窓ガラスのシールには合成ゴムや合成樹脂製のウェザストリップが使用されている。このウェザストリップは、窓ガラスやドアの

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L4: Entry 6 of 10

File: DWPI

Feb 3, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-086200

DERWENT-WEEK: 199211

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Paint compsn. for e.g. glass-run adhesive tape etc. - comprises polyurethane, halogenating agent and castor oil poly:ol

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

TOYODA GOSEI KK

TOZA

PRIORITY-DATA: 1990JP-0136801 (May 25, 1990)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC



JP 04031474 A

February 3, 1992

008

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 04031474A

May 25, 1990

1990JP-0136801

INT-CL (IPC): B05D 7/02; C09D 175/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04031474A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. consists of 100 pts.wt. polyurethane, 100 pts.wt. fluorine resin, 5-200 pts.wt. silicone oil, 0.002-20 pts.wt. halogenating agent and 10-60 pts.wt. castor oil. Polyurethane consists of polyol, triethanolamine and polyisocyanate with the mol. ratio of polyol:triethanol amine = 1:0.05-2.0 and that of -OH:NCO = 1:1.5-7.

Polyol is e.g. polyoxypropylene glycol (pref. of Mn 800-6000), and propylene oxide additives of trimethyl propane. Polyisocyanate is e.g. 2,4-trilene diisocyanate and 4,4-diphenyl methane diisocyanate. Fluorinee resin is e.g. ethylene tetrafluoride resin or ethylene tetrafluoride/propylene hexafluoride copolymer resin. Silicone oil is e.g. dimethyl/ silicone oil or methyl/hydrogen silicone oil. Halogenating agent is e.g. N-boromsuccinic imide. Pref. castor oil polyol has hydroxyls with hydroxyl value of 80-92.

USE/ADVANTAGE - Paint compsn. is applicable to rubber or synthetic resin prods., e.g. glass-run, weather strip, both-side adhesive tape, etc., giving good adhesive, and friction resisting film. (Previously notified in week 9211)

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PAINT COMPOSITION GLASS RUN ADHESIVE TAPE COMPRISE POLYURETHANE
HALOGENATED AGENT CASTOR OIL POLY OL

DERWENT-CLASS: A14 A28 A82 G02 P42

CPI-CODES: A04-E10; A05-G01E1; A06-A00E1; A07-A04E; A07-A04F; A08-M01; A12-B07;
G02-A01A; G02-A02D; G02-A02H;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0031 0210 0211 0218 0226 0947 0949 0963 1294 1297 1298 1306 1389
1608 1758 1762 1770 1855 2511 2532 2585 2658 2682 2718 2726 2746 2792 2816 3168
3252

Multipunch Codes: 014 02& 028 034 040 05- 062 064 075 087 089 150 154 157 196 200
209 210 212 229 240 27& 27- 334 336 38- 42- 443 475 477 487 54& 575 583 589 597 599
600 609 623 625 629 656 668 688 720 003 021 021 021 022 094 094 096 129 129 129 130
138 160 175 176 177 185 251 253 258 265 268 271 272 274 279 281 316 325

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)